



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 27 294 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 27 294.0  
㉑ Anmeldetag: 2. 6. 2000  
㉒ Offenlegungstag: 13. 12. 2001

㉓ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 09 D 5/46**  
C 09 D 5/02  
C 09 D 5/29  
C 08 K 9/10  
C 08 K 3/10  
C 08 K 5/053

**DE 100 27 294 A 1**

㉔ Anmelder:  
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

㉕ Vertreter:  
Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen

㉖ Erfinder:  
Lassmann, Walter, 48165 Münster, DE

㉗ Entgegenhaltungen:  
DE 196 52 813 A1  
DE 41 39 993 A1  
DE 40 07 300 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉘ Verfahren zur Herstellung von effektgebenden Pulverlacken und Pulverlackdispersionen (Pulverslurries)

㉙ Verfahren zur Herstellung effektgebender Pulverlacke und Pulverlackdispersionen (Pulverslurries), das den Verfahrensschritt der Zugabe mindestens eines Effektpigments zu einem Pulverlack, einer Pulverslurry und/oder mindestens einer Vorstufe des Pulverlacks oder der Pulverslurry umfaßt, wobei man das Effektpigment oder die Effektpigmente mit mindestens einem Niotensid angeht verwendet.

**DE 100 27 294 A 1**

- [0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von effektgebenden Pulverlacken und Pulverlackdispersionen (Pulverslurries). Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der resultierenden Pulverlacke und Pulverslurries für die Herstellung von effektgebenden Basislackierungen oder Kombinationseffektschichten in effektgebenden Mehrschichtlackierungen.
- [0002]** Farb- und/oder effektgebende Lackierungen von Kraftfahrzeugkarosserien, insbesondere PKW-Karosserien, bestehen heute vorzugsweise aus mehreren Lackschichten, die übereinander appliziert werden und unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.
- [0003]** Beispielsweise werden nacheinander eine elektrisch abgeschiedene Elektrotauchlackierung (ETL) als Grundierung, eine Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung, eine Basislackierung und eine Klarlackierung auf ein Substrat aufgebracht. Hierbei dient die ETL insbesondere dem Korrosionsschutz des Blechs. Sie wird von der Fachwelt häufig auch als Grundierung bezeichnet. Die Füllerlackierung dient der Abdeckung von Unebenheiten des Untergrundes und gewähren aufgrund ihrer Elastizität die Steinschlagbeständigkeit. Gegebenenfalls kann die Füllerlackierung noch zur Verstärkung des Deckvermögens und zur Vertiefung des Farbtons der Lackierung dienen. Die Basislackierung steuert die Farben und/oder die optischen Effekte bei. Die Klarlackierung dient der Verstärkung der optischen Effekte und dem Schutz der Lackierung vor mechanischer und chemischer Schädigung. Basislackierung und Klarlackierung werden häufig auch zusammenfassend als Decklackierung bezeichnet. Ergänzend wird noch auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 49 und 51, "Automobillacke" verwiesen.
- [0004]** Es ist daher ein wichtiges Ziel der modernen Automobillackierung, die Menge der bei der Lackierung freigesetzten Menge an organischen Lösemitteln signifikant zu verringern, wenn nicht gar auf Null zu bringen. Entsprechende Lacke, wie ETL, wäßrige Füller oder wäßrige Klarlacke, Pulverlacke oder Pulverslurry-Klarlacke, stehen zur Verfügung. Nachteilig ist aber nach wie vor, daß für die Basislackierungen noch immer nichtwässrige, d. h. konventionelle, Basislacke oder Wasserbasislacke mit einem vergleichsweise hohen Anteil an organischen Lösemitteln verwendet werden müssen, um die Pigmente stabil zu dispergieren und einen guten Verlauf der applizierten Schichten zu sichern.
- [0005]** Außerdem müssen bei der gemeinsamen Anwendung der Lacke, insbesondere der Basislacke und Klarlacke, im Rahmen der Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Lackierung ihre Eigenschaften sehr fein aufeinander abgestimmt werden, um beispielsweise ein Einbrechen der nicht ausgehärteten Schichten bei der Anwendung von Naß-in-Naß-Verfahren zu vermeiden und/oder die Ribbildung, die Bildung von Kochern und/oder die Delamination von Schichten zu verhindern.
- [0006]** Es wäre daher wünschenswert, die üblichen und bekannten Basislacke und Wasserbasislacke durch lösemittelfreie Pulverlacke und Pulverslurries, die Effektpigmente (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, "Effektpigmente" und Seiten 380 und 381 "Metalloxid-Glimmer-Pigmente" bis "Metallpigmente") enthalten, zu ersetzen. Erste Ansätze hierzu sind bereits vorhanden.
- [0007]** So gehen beispielsweise aus Coatings Partner, The magazine of BASF, Powder Coatings Special, 1/2000, Seiten 4 bis 6, oder der Firmenschrift von BASF Coatings AG "Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen", Januar 2000, pigmentierte Pulverlacke hervor, die auch als Basislacke in Betracht kommen.
- [0008]** Desweiteren geht aus der japanischen Patentanmeldung JP 53 109 540 A1 (Derwent-Referat 78800A/44) eine Lackierung mit einer 10 bis 45 µm dicken Basislackierung; hergestellt aus einer nicht näher spezifizierten pigmentierten Pulverslurry und einer 30 bis 70 µm dicken Klarlackierung hervor.
- [0009]** Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 27 10 421 A1 ist eine Metalleffektpigmente enthaltende Pulverslurry auf der Basis von aminneutralisierten Acrylatcopolymerisaten und Melaminharzen oder von Polyestern und Epoxidharzen bekannt. Die bekannte Pulverslurry liefert glatte, glänzende, metallische Beschichtungen.
- [0010]** Aus der japanischen Patentanmeldung JP 02 014 776 A2 ist eine Mehrschichtlackierung aus Basislackierung und Klarlackierung bekannt, deren Basislackierung aus einer pigmentierten Pulverslurry auf der Basis hydroxygruppenhaltiger Acrylatcopolymerisate und blockierter Polyisocyanate hergestellt wird.
- [0011]** Aus der amerikanischen Patentschrift US 5,379,947 A1 sind cosolvensfreie pigmentierte Pulverslurries auf der Basis von beispielsweise hydroxygruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten und blockierten Polyisocyanaten oder glycidylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisaten und Dodecandisäure bekannt. Vergleichbare Effektpigmente enthaltende Pulverlacke und Pulverslurries sind aus der amerikanischen Patentschrift US 4,268,542 A1, bekannt.
- [0012]** Die Effektpigmente werden üblicherweise trocken in die fertigen Pulverlacke oder Pulverslurries und/oder in deren Vorstufen eingearbeitet. Nachteilig ist hierbei, daß die trockenen Effektpigmente stark stauben, was zu einer Kontamination der Anlagen, verfahrenstechnischen und sicherheitstechnischen Problemen und arbeitshygienischen Problemen führt.
- [0013]** Zwar könnte die Staubentwicklung durch die Zugabe wäßriger Medien zu den Effektpigmenten wirksam unterdrückt werden, indes liefe dies dem Wunsch nach wasser- und lösemittelfreien Pulverlacken zuwider und außerdem wirkte sich dies nachteilig auf die Lagerstabilität insbesondere der Metalleffektpigmente aus.
- [0014]** Die Unterdrückung der Staubentwicklung durch die Zugabe von organischen Lösemitteln widerspricht dagegen dem erklärten Ziel, nur lösemittelfreie Pulverlacke und Pulverslurries zu verwenden.
- [0015]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Verfahren zur Herstellung effektgebender Pulverlacke und Pulverlackdispersionen (Pulverslurries) zu finden, das den Verfahrensschritt der Zugabe mindestens eines Effektpigments zu einem Pulverlack, einer Pulverslurry und/oder mindestens einer Vorstufe des Pulverlacks oder der Pulverslurry umfaßt und das die Nachteile der bekannten Verfahren nicht mehr länger aufweist, sondern die staubfreie Einarbeitung von Effektpigmenten in Pulverklarlacke und Pulverslurries und/oder deren Vorstufen gestattet.
- [0016]** Demgemäß wurde das neue Verfahren zur Herstellung effektgebender Pulverlacke und Pulverlackdispersionen (Pulverslurries) gefunden, das den Verfahrensschritt der Zugabe mindestens eines Effektpigments zu einem Pulverlack, einer Pulverslurry und/oder mindestens einer Vorstufe des Pulverlacks oder der Pulverslurry umfaßt, wobei man das Effektpigment oder die Effektpigmente mit mindestens einem Niotensid angeteigt verwendet.

- [0017]** Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung effektgebender Pulverlacke und Pulverlackdispersionen (Pulverslurries) als "erfindungsgemäßes Verfahren" bezeichnet.
- [0018]** Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.
- [0019]** Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß das erfindungsgemäße Verfahren ohne Staubentwicklung Pulverslurries und Pulverlacke liefert, die hervorragend für die Herstellung effektgebender Mehrschichtlackierungen geeignet sind, die auch gehobenen Ansprüchen des Marktes genügen. Dabei überraschte vor allem die besonders gleichmäßige Verteilung der Effektpigmente in der Matrix der Lackierung. 5
- [0020]** Noch mehr überraschte, daß die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten Pulverslurries die Herstellung sogenannter Kombinationseffektschichten gestatten, die in effektgebenden Mehrschichtlackierungen sowohl die Funktion von Füllerlackierungen und Steinschlagschutzgrundierungen als auch von Basislackierungen haben. Dies ist um so mehr überraschend als zum einen die Pulverslurries stets für die Herstellung von Lackschichten mit im wesentlichen nur einer Funktion vorgeschlagen werden und zum anderen die üblichen und bekannten Füllerlackierungen und Basislackierungen aus Beschichtungsstoffen hergestellt werden, die stofflich sehr unterschiedlich und sehr speziell an ihren jeweiligen Verwendungszweck angepaßt sind. 10 15
- [0021]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfaßt die Begriff "effektgebende Mehrschichtlackierung" sowohl unbunte (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 590, "Unbuntpunkt") als auch bunte, d. h. farbige Mehrschichtlackierungen.
- [0022]** Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus vom Anteigen der Effektpigmente in Niotensiden.
- [0023]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter "Anteigen", das Vermischen der Effektpigmente mit den Niotensiden in einer Menge zu verstehen, die die Staubentwicklung wirksam unterdrückt. Es ein wesentlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung, daß diese Menge nicht so hoch sein muß, daß die resultierende Mischung eine flüssige Konsistenz hat, sondern daß es ausreicht, soviel an Niotensiden zuzusetzen, daß sie noch immer von in wesentlicher pulverförmiger Konsistenz ist. Letzteres bedeutet, daß die Effektpigmentpartikel nur mit den Niotensiden benetzt und nicht hierin dispergiert sind, so daß die Mischung gewissermaßen einen "Pulverbrei" darstellt. Es ist ein weiterer wesentlicher Vorteil der vorliegenden Erfindung, daß dieser "Pulverbrei" sich besser dosieren läßt als das ursprüngliche trockene Effektpigment. Ein zusätzlicher wesentlicher Vorteil ist, daß die Verwendung des angeteigten Effektpigments oder des "Pulverbreis" zu einer besonders guten Verteilung der Effektpigmente in den Pulverlacken und den Pulverslurries sowie in den hieraus hergestellten Beschichtungen führt. 20 25
- [0024]** Demgemäß kann die Menge an eingesetztem Niotensid breit variieren. Vorzugsweise liegt sie bei 0,1 bis 20, bevorzugt 0,2 bis 19, besonders bevorzugt 0,3 bis 18, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 17 und insbesondere 0,5 bis 16 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge aus Niotensid und Effektpigment. 30
- [0025]** Erfindungsgemäß kommen als Niotenside oder nicht ionische Tenside (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 410, "Niotenside") Tenside in Betracht, deren Hydrophilie durch Polyetherketten, Hydroxylgruppen, Carbonsäureamidgruppen und/oder Estergruppen, insbesondere aber Polyetherketten, eingestellt wird. Beispiele gut geeigneter Niotenside sind Addukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole, Alkylphenole, Fettsäuren, niedere Alkohole oder Glykole (Polyalkylenglykole), von denen die Polyalkylenglykole besonders vorteilhaft sind und daher erfindungsgemäß bevorzugt verwendet werden. 35
- [0026]** Beispiele gut geeigneter Polyalkylenglykole sind Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Blockmischpolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid (Plurions®) oder Polytetramethylenglykole (Polytetrahydrofurane) (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 457, "Polyalkylenglykole"), von denen die Polypropylenglykole besonders vorteilhaft sind und daher erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet werden. 40
- [0027]** Besonders gut geeignete Polypropylenglykole weisen ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 350 bis 1.000, bevorzugt 400 bis 950, besonders bevorzugt 450 bis 900, ganz besonders bevorzugt 500 bis 850 und insbesondere 550 bis 800 Dalton auf. 45
- [0028]** Die Polypropylenglykole sind kommerzielle Produkte und werden beispielsweise von der Firma BASF Aktiengesellschaft unter der Marke Pluriol® 400, 600 oder 900 vertrieben, wobei die nachgestellten Ziffern das Molekulargewicht oder dessen Größenordnung angeben.
- [0029]** Als Effektpigmente sind alle Effektpigmente geeignet, wie sie beispielsweise in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, "Effektpigmente", und Seiten 380 und 381 "Metalloxid-Glimmerpigmente" bis "Metallpigmente", beschrieben werden. Als Effektpigmente kommen demnach Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzen, gemäß DE-A 36 36 183 chromatierte Aluminiumbronzen, handelsübliche Edelstahlbronzen und metallhaltige und nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente, in Betracht. Besonders bevorzugt werden Metalleffektpigmente, insbesondere Aluminiumeffektpigmente, verwendet. 50 55
- [0030]** Die Effektpigmente können des weiteren Leafing-Pigmente sein (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 351, "Leafing-Pigmente").
- [0031]** Sie können außerdem mit Polymeren und/oder Oligomeren beschichtet sein. Unter Oligomeren werden Harze verstanden, die mindestens 2 bis 15 Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Unter Polymeren werden Harze verstanden, die mindestens 10 Monomereinheiten in ihrem Molekül enthalten. Ergänzend wird zu diesen Begriffen auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Oligomere", Seite 425, verwiesen. 60
- [0032]** Die Effektpigmente können darüber hinaus eine vergleichsweise enge Korngrößenverteilung haben. Hierbei liegt die mittlere Teilchengröße – wie nachstehend definiert – vorzugsweise bei 5 bis 20 und insbesondere bei 10 bis 11 µm, wobei die maximale Teilchengröße im allgemeinen 30 und insbesondere 25 µm nicht übersteigt. 65
- [0033]** Die Effektpigmente können aber auch eine vergleichsweise breite Korngrößenverteilung aufweisen. D. h., daß das betreffende Effektpigment eine vergleichsweise große Menge an Feinkorn, d. h. Pigmentpartikel einer Korngröße im Bereich von 1 bis 10 µm, und eine vergleichsweise große Menge an Grobkorn einer Korngröße im Bereich von 70 bis

90 µm aufweist. Hieraus resultiert eine besonders flache Steigung der kumulativen Kornverteilungskurve. Vorzugsweise liegt die minimale Korngröße bei 1,0, bevorzugt bei 3,0, besonders bevorzugt bei 5,0, ganz besonders bevorzugt bei 8,0 und insbesondere bei 10 µm. Die maximale Korngröße liegt vorzugsweise bei 90, bevorzugt bei 80, besonders bevorzugt bei 70, ganz besonders bevorzugt bei 60 und insbesondere bei 50 µm. Die mittlere Teilchengröße, wie nachstehend definiert, liegt vorzugsweise bei 20 bis 60, bevorzugt bei 22 bis 58, besonders bevorzugt bei 24 bis 56, ganz besonders bevorzugt bei 26 bis 54 und insbesondere bei 28 bis 52 µm.

**[0034]** Methodisch gesehen weist das Antigen oder die Herstellung des "Pulverbreis" keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Verfahren der Konfektionierung von Pigmenten in üblichen und bekannten Vorrichtungen, die die Effektpigmente nicht schädigen, wie Rührkessel oder Mühlen.

**[0035]** Erfindungsgemäß werden die angeteigten Effektpigmente in die Pulverlacke oder Pulverslurries nach deren Herstellung oder in mindestens eine Vorstufe der Pulverlacke und Pulverslurries eingearbeitet. Erfindungsgemäß von Vorteil ist es, sie in die Pulverlacke oder Pulverslurries einzuarbeiten, weil sie hierbei keinen Verfahrensmaßnahmen ausgesetzt werden, die sie unter Umständen chemisch und/oder mechanisch schädigen könnten.

**[0036]** Vorzugsweise erfolgt die Einarbeitung mit Hilfe geeigneter Mischaggregate und Verfahren zum Vermischen flüssiger und/oder fester Stoffe wie Rührkessel, Schnellrührer, Ultraturrax, Microfluidizer oder Wirbelschichtanlagen.

**[0037]** Werden die angeteigten Effektpigmente in die Vorstufen eingearbeitet, enthalten die feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteile der Pulverlacke und Pulverslurries die Gesamtmenge der eingesetzten angeteigten Effektpigmente.

**[0038]** In diesem Fall können aber auch die feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteile der Pulverlacke und Pulverslurries einen Teil der eingesetzten angeteigten Effektpigmente enthalten, wogegen der andere Teil als separate feste Phase vorliegt. Hierbei kann es sich bei dem in den feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteilen vorliegenden Anteil um die Hauptmenge, d. h. um mehr als 50% der eingesetzten angeteigten Effektpigmente handeln. Es können sich indes auch weniger als 50% in den feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteilen befinden.

**[0039]** Werden die angeteigten Effektpigmente dagegen in die Pulverlacke oder die Pulverslurries eingearbeitet, enthalten die feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteile der Pulverlacke und Pulverslurries keine angeteigten Effektpigmente; d. h., alle eingesetzten angeteigten Effektpigmente liegen als separate feste Phase vor.

**[0040]** Der Gehalt der Pulverlacke und Pulverslurries an den angeteigten Effektpigmenten als solchen, d. h., gerechnet ohne Niotensid, kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach dem einzustellenden optischen Effekt und/oder dem Deckvermögen der jeweils verwendeten beschichteten Effektpigmente. Vorzugsweise liegt der Gehalt an angeteigten Effektpigmenten bei 0,1 bis 20, bevorzugt 0,3 bis 18, besonders bevorzugt 0,5 bis 16, ganz besonders bevorzugt 0,7 bis 14 und insbesondere 0,9 bis 12 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Pulverlack oder auf den Festkörper der Pulverslurry.

**[0041]** Die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren angewandte Pulverslurry enthält mindestens einen feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteil, d. h. einen Pulverlack, als disperse Phase und ein wäßriges Medium als kontinuierliche Phase.

**[0042]** Der feinverteilte dimensionsstabile Bestandteil oder der Pulverlack kann fest und/oder hochviskos sein. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "hochviskos", daß sich die Teilchen unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Herstellung, der Lagerung und der Anwendung von Pulverslurries oder Pulverlacken im wesentlichen wie feste Teilchen verhalten. Vorzugsweise ist der Pulverlack fest.

**[0043]** Die einzelnen Teilchen des feinverteilten Bestandteils oder des Pulverlacks sind außerdem dimensionsstabil. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "dimensionsstabil", daß die Teilchen unter den üblichen und bekannten Bedingungen der Lagerung und der Anwendung von Pulverslurries und Pulverlacken, wenn überhaupt, nur geringfügig agglomerieren und/oder in kleinere Teilchen zerfallen, sondern auch unter dem Einfluß von Scherkräften im wesentlichen ihre ursprünglichen Form bewahren.

**[0044]** Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt der Pulverslurry bei 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 70, ganz besonders bevorzugt 25 bis 70 und insbesondere 30 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Pulverslurry.

**[0045]** Bei dem Pulverlack liegt der Festkörpergehalt naturgemäß bei 100 Gew.-%.

**[0046]** Vorzugsweise liegt die mittlere Teilchengröße der feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteile der Pulverslurry bei 0,8 bis 40 µm, bevorzugt 0,8 bis 20 µm, und besonders bevorzugt bei 2 bis 6 µm. Unter mittlerer Teilchengröße wird der nach der Laserbeugungsmethode ermittelte 50%-Medianwert verstanden, d. h., 50% der Teilchen haben einen Teilchendurchmesser ≤ dem Medianwert und 50% der Teilchen einen Teilchendurchmesser ≥ dem Medianwert. Generell findet die Teilchengröße der feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteile ihre obere Begrenzung dann, wenn die Teilchen aufgrund ihrer Größe beim Einbrennen nicht mehr vollständig verlaufen können und damit der Filmverlauf negativ beeinflusst wird. Als Obergrenze werden 40 µm für sinnvoll erachtet.

**[0047]** Pulverslurries mit derartigen mittleren Teilchengrößen weisen ein besseres Applikationsverhalten auf und zeigen bei den applizierten Filmstärken von > 30 µm, wie sie derzeit in der Automobilindustrie bei der Erstlackierung von Automobilen praktiziert werden, überraschenderweise eine deutlich geringere Neigung zu Kochern und zum "muderacking" als herkömmliche Kombinationen von Füller, Basislack und Klarlack auf.

**[0048]** Die Korngrößenverteilung der Pulverlacke, wenn sie als solche angewandt werden, kann vergleichsweise breit variieren und richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck. Vorzugsweise ist die Korngrößenverteilung vergleichsweise eng mit einem sehr geringen Anteil an Grobkorn (Korngrößen oberhalb 95 µm) und an Feinstkorn (Korngrößen unter 5,0 µm). Besonders bevorzugt werden Pulverlacke mit der in der europäischen Patentanmeldung EP 0 666 779 A1 beschriebenen Korngrößenverteilung angewandt.

**[0049]** Die Pulverslurry und der Pulverlack sind vorzugsweise frei von organischen Lösemitteln (Cosolventien). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet dies, daß sie einen Restgehalt an flüchtigen Lösemitteln von < 2,0 Gew.-%, bevorzugt < 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt < 1,0 Gew.-% haben. Erfindungsgemäß ist es von ganz besonderem Vorteil, wenn der Restgehalt unterhalb der gaschromatographischen Nachweisgrenze liegt.

- [0050]** Außer den erfindungsgemäß zu verwendenden angeteigten Effektpigmenten können die en Pulverlacke und Pulverslurries weitere übliche und bekannte farb- und/oder effektgebende Pigmente enthalten.
- [0051]** Diese Pigmente können aus anorganischen oder organischen Verbindungen bestehen. Die Pulverlacke und Pulverslurries gewährleisten daher aufgrund dieser Vielzahl geeigneter Pigmente eine universelle Einsatzbreite und ermöglicht die Realisierung einer Vielzahl von besonders schönen Farbtönen und optischen Effekten. 5
- [0052]** Beispiele für geeignete Effektpigmente sind die nicht angeteigten Effektpigmente.
- [0053]** Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente sind Titandioxid, Eisenoxide und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente sind Thioindigopigmente, Indanthren-Blau, Irgalith-Blau, Heliogen-Blau, Irgazin-Blau, Palomar Blue, Cromophthal-Rot, Hostaperm Rosa, Irgazin-Orange, Sicotrans-Gelb, Sicotan-Gelb, Hostaperm-Gelb, Paliotan-Gelb, und Heliogen-Grün. 10
- [0054]** Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, "Eisenblau-Pigmente" bis "Eisenoxidschwarz", Seiten 451 bis 453, "Pigmente" bis "Pigmentvolumenkonzentration", Seite 563, "Thioindigo-Pigmente" und Seite 567, "Titandioxid-Pigmente", verwiesen.
- [0055]** Die Pigmente können, wie vorstehend bei den angeteigten Effektpigmenten beschrieben, innerhalb und außerhalb der feinteiligen dimensionsstabilen Bestandteile der Pulverlacke und Pulverslurries vorliegen. Hinsichtlich der Teilchengrößen gilt das vorstehend Gesagte auch hier sinngemäß. 15
- [0056]** Die Pulverlacke und Pulverslurries können außerdem noch organische und anorganische Füllstoffe enthalten, die wie die Pigmente innerhalb und außerhalb der feinteiligen dimensionsstabilen Bestandteile vorliegen können; das bei den Pigmenten Gesagte gilt hier sinngemäß.
- [0057]** Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern, Polyacrylnitrilpulver, Polyamidpulver oder Holzmehl. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., "Füllstoffe", verwiesen. Weitere Beispiele geeigneter Füllstoffe sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 06 706 A1, Spalte 8, Zeilen 30 bis 64, bekannt. Vorzugsweise werden sie in den dort angegebenen Mengen eingesetzt. 20 25
- [0058]** Die Pigmente und Füllstoffe können auch in ultrafeiner, nicht deckender Form vorliegen.
- [0059]** Der Anteil der Pigmente, Füllstoffe und zu verwendenden angeteigten Effektpigmente an den Pulverlacken und Pulverslurries kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach dem einzustellenden optischen Effekt und/oder dem Deckvermögen der jeweils verwendeten Pigmente. Vorzugsweise liegt der Gehalt an Pigmenten, Füllstoffen und Effektpigmenten bei 1,0 bis 80, bevorzugt 2,0 bis 75, besonders bevorzugt 3,0 bis 70, ganz besonders bevorzugt 4,0 bis 65 und insbesondere 5,0 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf auf den Pulverlack oder auf den Festkörper Pulverslurry. 30
- [0060]** Die Pulverlacke und Pulverslurries können zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Pigmenten und/oder Füllstoffen oder anstelle von diesen molekulardispers verteilte organische Farbstoffe enthalten.
- [0061]** Diese molekulardispers verteilten Farbstoffe liegen in den feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteilen der Pulverlacke vor. 35
- [0062]** In den Pulverslurries können sie entweder in den dispergierten feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteilen oder in der kontinuierlichen Phase der Pulverslurries vorhanden sein.
- [0063]** Sie können indes auch in den dispergierten feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteilen und in der kontinuierlichen Phase vorliegen. Hierbei kann es sich bei dem in den feinverteilten dimensionsstabilen Bestandteilen vorliegenden Anteil um die Hauptmenge, d. h. um mehr als 50% der eingesetzten organischen Farbstoffe handeln. Es können sich indes auch weniger als 50% hierin befinden. Die Verteilung der organischen Farbstoffe zwischen den Phasen kann dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, das aus der Löslichkeit der organischen Farbstoffe in den Phasen resultiert. Die Verteilung kann aber auch weit von dem thermodynamischen Gleichgewicht entfernt liegen. 40
- [0064]** Geeignet sind alle organischen Farbstoffe, die in den Pulverlacken und Pulverslurries im vorstehend geschilderten Sinne löslich sind. Gut geeignet sind lichtechte organische Farbstoffe. Besonders gut geeignet sind lichtechte organische Farbstoffe mit einer geringen oder nicht vorhandenen Neigung zur Migration. Die Migrationsneigung kann der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens abschätzen und/oder mit Hilfe einfacher orientierender Vorversuche beispielsweise im Rahmen von Tönversuchen ermitteln. 45
- [0065]** Der Gehalt der Pulverlacke und Pulverslurries an den molekulardispers verteilten organischen Farbstoffen kann außerordentlich breit variieren und richtet sich in erster Linie nach der Farbe und dem Buntton, der eingestellt werden soll, sowie nach der Menge der gegebenenfalls vorhandenen Pigmente und/oder Füllstoffe. 50
- [0066]** Die Pulverlacke und Pulverslurries können physikalisch oder thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbar sein. Die thermisch härtbaren Pulverlacke und Pulverslurries wiederum können selbstvernetzend oder fremdvernetzend sein. 55
- [0067]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "physikalische Härtung" die Härtung einer Schicht aus einem Beschichtungsstoff durch Verfilmung durch Lösemittelabgabe aus dem Beschichtungsstoff, wobei die Verknüpfung innerhalb der Beschichtung über Schlaufenbildung der Polymermoleküle der Bindemittel (zu dem Begriff vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Bindemittel", Seiten 73 und 74) erfolgt. Oder aber die Verfilmung erfolgt über die Koaleszenz von Bindemittelteilchen (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Härtung", Seiten 274 und 275). Üblicherweise sind hierfür keine Vernetzungsmittel notwendig. Gegebenenfalls kann die physikalische Härtung durch Luftsauerstoff, Hitze oder durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung unterstützt werden. 60
- [0068]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnet der Begriff "selbstvernetzend" die Eigenschaft eines Bindemittels mit sich selbst Vernetzungsreaktionen einzugehen. Voraussetzung hierfür ist, daß in den Bindemitteln bereits beide Arten von komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthaltend sind, die für eine Vernetzung notwendig sind. Als fremdvernetzend werden dagegen solche Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen bezeichnet, worin die eine Art der komplementären reaktiven funktionellen Gruppen in dem Bindemittel, und die andere Art in ei- 65

nem Härter oder Vernetzungsmittel vorliegen. Ergänzend wird hierzu auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Härtung", Seiten 274 bis 276, insbesondere Seite 275, unten, verwiesen.

**[0069]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung zu verstehen.

**[0070]** Werden die thermische und die Härtung mit aktinischem Licht bei einem Pulverlack gemeinsam angewandt; spricht man auch von "Dual Cure" und "Dual-Cure-Pulverlack" bzw. "Dual-Cure-Pulverslurry".

**[0071]** Die Pulverlacke und Pulverslurries enthalten mindestens ein Bindemittel.

**[0072]** Die Bindemittel sind oligomere und polymere Harze.

**[0073]** Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die Mindestfilmbildetemperatur der Bindemittel mindestens 0°C, bevorzugt mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 15, ganz besonders bevorzugt mindestens 20 und insbesondere mindestens 25°C beträgt. Die Mindestfilmbildetemperatur kann ermittelt werden, indem eine wäßrige Dispersion des Bindemittels mittels einer Rakel auf eine Glasplatte aufgezogen oder ein feinverteiltes Bindemittelpulver auf eine Glasplatte appliziert und auf einem Gradientenofen erwärmt wird. Die Temperatur, bei der die pulverförmige Schicht verfilmt, wird als Mindestfilmbildetemperatur bezeichnet. Ergänzend wird auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Mindestfilmbildetemperatur", Seite 391, verwiesen.

**[0074]** Beispiele für geeignete Bindemittel sind statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze. Zu diesen Begriffen wird ergänzend auf Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 457, "Polyaddition" und "Polyadditionsharze (Polyaddukte)", sowie Seiten 463 und 464, "Polykondensate", "Polykondensation" und "Polykondensationsharze", sowie Seiten 73 und 74, "Bindemittel", verwiesen.

**[0075]** Beispiele geeigneter (Co)Polymerisate sind (Meth)Acrylat(co)polymerisate oder partiell verseifte Polyvinylester, insbesondere (Meth)Acrylatcopolymerisate.

**[0076]** Beispiele geeigneter Polyadditionsharze und/oder Polykondensationsharze sind Polyester, Alkyde, Polyurethane, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, Polyharnstoffe, Polyamide, Polyimide, Polyester-Polyurethane, Polyether-Polyurethane oder Polyester-Polyether-Polyurethane, insbesondere Polyester-Polyurethane.

**[0077]** Von diesen Bindemitteln weisen die (Meth)Acrylat(co)polymerisate Vorteile auf und werden deshalb häufiger verwendet.

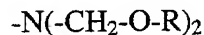
**[0078]** Die selbstvernetzenden Bindemittel der thermisch härtbaren Pulverlacke und Pulverslurries und der Dual-Cure-Pulverlacke und -Pulverslurries enthalten reaktive funktionelle Gruppen, die mit Gruppen ihrer Art oder mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen Vernetzungsreaktionen eingehen können. Die fremdvernetzenden Bindemittel enthalten reaktive funktionelle Gruppen, die mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen, die in Vernetzungsmitteln vorliegen, Vernetzungsreaktionen eingehen können. Beispiele geeigneter erfindungsgemäß zu verwendender komplementärer reaktiver funktioneller Gruppen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt. In der Übersicht steht die Variable R für einen acyclischen oder cyclischen aliphatischen, einen aromatischen und/oder einen aromatisch-aliphatischen (araliphatischen) Rest; die Variablen R' und R" stehen für gleiche oder verschiedene aliphatische Reste oder sind miteinander zu einem aliphatischen oder heteroaliphatischen Ring verknüpft.

Beispiele komplementärer funktioneller Gruppen

<b><u>Bindemittel</u></b>	<b>und</b>	<b><u>Vernetzungsmittel</u></b>	5
	<b>oder</b>		
<b><u>Vernetzungsmittel</u></b>	<b>und</b>	<b><u>Bindemittel</u></b>	10
-SH		-C(O)-OH	
			15
-NH <sub>2</sub>		-C(O)-O-C(O)-	
			20
-OH		-NCO	
			25
-O-(CO)-NH-(CO)-NH <sub>2</sub>		-NH-C(O)-OR	
			30
-O-(CO)-NH <sub>2</sub>		-CH <sub>2</sub> -OH	
			35
>NH		-CH <sub>2</sub> -O-R	
			40
			45
			50
			55
			60
			65



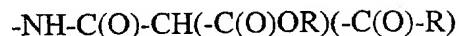
5



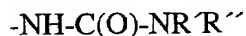
10



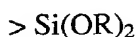
15



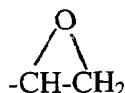
20



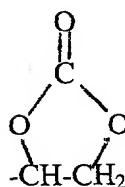
25



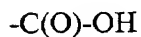
30



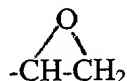
35



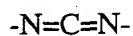
40



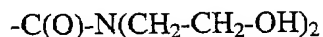
45



50



55



[0079] Die Auswahl der jeweiligen komplementären Gruppen richtet sich zum einen danach, daß sie bei der Herstellung, der Lagerung, der Applikation und dem Aufschmelzen der Pulverlacke und Pulverslurries keine unerwünschten Reaktionen, insbesondere keine vorzeitige Vernetzung, eingehen und/oder gegebenenfalls die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die Vernetzung stattfinden soll.

[0080] Vorzugsweise werden bei den Pulverlacken und Pulverslurries Vernetzungstemperaturen von 60 bis 180°C angewandt. Es werden daher vorzugsweise Thio-, Hydroxyl-, N-Methylolamino- N-Alkoxymethylamino-, Imino-, Carbat-, Allophanat- und/oder Carboxylgruppen, bevorzugt Hydroxyl- oder Carboxylgruppen, einerseits und vorzugsweise Vernetzungsmittel mit Anhydrid-, Carboxyl-, Epoxy-, blockierten Isocyanat-, Urethan-, Methylol-, Methylolether-, Siloxan-, Carbonat-, Amino-, Hydroxy- und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen, bevorzugt Epoxy-, beta-Hydroxyalkylamid-, blockierte Isocyanat-, Urethan- oder Alkoxymethylaminogruppen, andererseits angewandt.

[0081] Im Falle selbstvernetzender Pulverlacke und Pulverslurries enthalten die Bindemittel insbesondere Methylol-,



Methylolether- und/oder N-Alkoxyethylaminogruppen.

**[0082]** Komplementäre reaktive funktionelle Gruppen, die für die Verwendung in den Pulverlacken und Pulverslurries besonders gut geeignet sind, sind

- Carboxylgruppen einerseits und Epoxidgruppen und/oder beta-Hydroxyalkylamidgruppen andererseits sowie 5
- Hydroxylgruppen einerseits und blockierte Isocyanat-, Urethan- oder Alkoxyethylaminogruppen andererseits.

**[0083]** Die Funktionalität der Bindemittel bezüglich der vorstehend beschriebenen reaktiven funktionellen Gruppen kann sehr breit variieren und richtet sich insbesondere nach der Vernetzungsdichte, die man erzielen will, und/oder nach der Funktionalität der jeweils angewandten Vernetzungsmittel. Beispielsweise liegt im Falle carboxylgruppenhaltiger Bindemittel die Säurezahl vorzugsweise bei 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 75, ganz besonders bevorzugt 25 bis 70 und insbesondere 30 bis 65 mg KOH/g. Oder im Falle hydroxylgruppenhaltiger Bindemittel liegt die OH-Zahl vorzugsweise bei 15 bis 300, bevorzugt 20 bis 250, besonders bevorzugt 25 bis 200, ganz besonders bevorzugt 30 bis 150 und insbesondere 35 bis 120 mg KOH/g. Oder im Falle epoxidgruppenhaltiger Bindemittel liegt das Epoxidäquivalentgewicht vorzugsweise bei 400 bis 2.500, bevorzugt 420 bis 2.200, besonders bevorzugt 430 bis 2.100, ganz besonders bevorzugt 440 bis 2.000 und insbesondere 440 bis 1.900. 10 15

**[0084]** Die vorstehend beschriebenen komplementären funktionellen Gruppen können nach den üblichen und bekannten Methoden der Polymerchemie in die Bindemittel eingebaut werden. Dies kann beispielsweise durch den Einbau von Monomeren, die die entsprechenden reaktiven funktionellen Gruppen tragen, und/oder mit Hilfe polymeranaloger Reaktionen geschehen. 20

**[0085]** Beispiele geeigneter olefinisch ungesättigter Monomere mit reaktiven funktionellen Gruppen sind

- (a1) Monomere, welche mindestens eine Hydroxyl-, Amino-, Alkoxyethylamino-, Carbamat-, Allophanat- oder Iminogruppe pro Molekül tragen wie
- Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure, die sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder die durch Umsetzung der alpha,beta-olefinisch ungesättigten Carbonsäure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat, -crotonat, -maleinat, -fumarat oder -itaconat; oder Hydroxycycloalkylester wie 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan-, Octahydro-4,7-methano-1H-indendimethanol- oder Methylpropandiolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat, -monocrotonat, -monomaleinat, -monofumarat oder -monoitaconat; Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern; 25 30 35
  - olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol;
  - Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether;
  - Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, oder anstelle des Umsetzungsproduktes eine äquivalente Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure, umgesetzt wird; 40
  - Aminoethylacrylat, Aminoethylmethacrylat, Allylamin oder N-Methyliminoethylacrylat;
  - N,N-Di(methoxymethyl)aminoethylacrylat oder -methacrylat oder N,N-Di(butoxymethyl)aminopropylacrylat oder -methacrylat; 45
  - (Meth)Acrylsäureamide wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid;
  - Acryloyloxy- oder Methacryloyloxyethyl-, propyl- oder butylcarbamate oder -allophanat; weitere Beispiele geeigneter Monomere, welche Carbamatgruppen enthalten, werden in den Patentschriften US-A-3,479,328, US 3,674,838 A1, US 4,126,747 A1, US 4,279,833 A1 oder US 4,340,497 A1 beschrieben; 50
- (a2) Monomere, welche mindestens eine Säuregruppe pro Molekül tragen, wie
- Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure;
  - olefinisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren oder deren Teilester;
  - Maleinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester oder Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester; oder 55
  - Vinylbenzoesäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoesäure (alle Isomere) oder Vinylbenzolsulfonsäure (alle Isomere).
- (a3) Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure oder Allylglycidylether. 60

**[0086]** Sie werden vorzugsweise zur Herstellung von (Meth)Acrylatcopolymerisate, insbesondere von glycidylgruppenhaltigen, verwendet.

**[0087]** Höherfunktionelle Monomere der vorstehend beschriebenen Art werden im allgemeinen in untergeordneten Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der Copolymerisate, insbesondere der (Meth)Acrylatcopolymerisate, führen, es sei denn, man will gezielt vernetzte polymere Mikroteilchen herstellen. 65

**[0088]** Beispiele geeigneter Monomereinheiten zur Einführung reaktiver funktioneller Gruppen in Polyester oder Polyester-Polyurethane sind 2,2-Dimethylolethyl- oder -propylamin, die mit einem Keton blockiert sind, wobei die resultierende Ketoximgruppe nach dem Einbau wieder hydrolysiert wird; oder Verbindungen, die zwei Hydroxylgruppen oder zwei primäre und/oder sekundäre Aminogruppen sowie mindestens eine Säuregruppe, insbesondere mindestens eine Carboxylgruppe und/oder mindestens eine Sulfonsäuregruppe, enthalten, wie Dihydroxypropionsäure, Dihydroxybernsteinsäure, Dihydroxybenzoesäure, 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure,  $\alpha,\delta$ -Diaminovaleriansäure, 3,4-Diaminobenzoessäure, 2,4-Diaminotoluolsulfonsäure oder 2,4-Diaminodiphenylethersulfonsäure.

**[0089]** Ein Beispiel zur Einführung reaktiver funktioneller Gruppen über polymeranaloge Reaktionen ist die Umsetzung Hydroxylgruppen enthaltender Harze mit Phosgen, wodurch Chlorformiatgruppen enthaltende Harze resultieren, und die polymeranaloge Umsetzung der Chlorformiatgruppen enthaltenden Harze mit Ammoniak und/oder primären und/oder sekundären Aminen zu Carbamatgruppen enthaltenden Harzen. Weitere Beispiele geeigneter Methoden dieser Art sind aus den Patentschriften US 4,758,632 A1, US 4,301,257 A1 oder US 2,979,514 A1 bekannt.

**[0090]** Die Bindemittel der Dual-Cure-Pulverlacke und -Pulverslurries enthalten desweiteren im statistischen Mittel mindestens eine, vorzugsweise mindestens zwei, Gruppe(n) mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung(en) pro Molekül.

**[0091]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlung mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als "Doppelbindungen" bezeichnet.

**[0092]** Demnach enthält die erfindungsgemäß bevorzugte Gruppe eine Doppelbindung oder zwei, drei oder vier Doppelbindungen. Werden mehr als eine Doppelbindung verwendet, können die Doppelbindungen konjugiert sein. Erfindungsgemäß ist es indes von Vorteil, wenn die Doppelbindungen isoliert, insbesondere jede für sich endständig, in der hier in Rede stehenden Gruppe vorliegen. Erfindungsgemäß ist es von besonderem Vorteil zwei, insbesondere eine, Doppelbindung zu verwenden.

**[0093]** Das Dual-Cure-Bindemittel enthält im statistischen Mittel mindestens eine der vorstehend beschriebenen mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen. Dies bedeutet, daß die Funktionalität des Bindemittels in dieser Hinsicht ganzzahlig, d. h., beispielsweise gleich zwei, drei, vier, fünf oder mehr ist, oder nicht ganzzahlig, d. h., beispielsweise gleich 2,1 bis 10,5 oder mehr ist. Welche Funktionalität man wählt, richtet sich nach den Erfordernissen, die an die jeweilige pigmentierte Dual-Cure-Pulverslurry gestellt werden.

**[0094]** Werden im statistischen Mittel mehr als eine mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppe pro Molekül angewandt, sind die Gruppen strukturell voneinander verschieden oder von gleicher Struktur.

**[0095]** Sind sie strukturell voneinander verschieden, bedeutet dies im Rahmen der vorliegenden Erfindung, daß zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Gruppen verwendet werden, die sich von zwei, drei, vier oder mehr, insbesondere aber zwei, Monomerklassen ableiten.

**[0096]** Beispiele geeigneter Gruppen sind (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, insbesondere aber Acrylatgruppen.

**[0097]** Vorzugsweise sind die Gruppen über Urethan-, Harnstoff-, Allophanat-, Ester-, Ether- und/oder Amidgruppen, insbesondere aber über Estergruppen, an die jeweiligen Grundstrukturen der Bindemittel gebunden. Üblicherweise geschieht dies durch übliche und bekannte polymeranaloge Reaktionen wie etwa die Reaktion von seitenständigen Glycidylgruppen mit den vorstehend beschriebenen olefinisch ungesättigten Monomeren, die eine Säuregruppe enthalten, von seitenständigen Hydroxylgruppen mit den Halogeniden dieser Monomeren, von Hydroxylgruppen mit Doppelbindungen enthaltenden Isocyanaten wie Vinylisocyanat, Methacryloylisocyanat und/oder 1-(1-Isocyanato-1-methylethyl)-3-(1-methylethenyl)-benzol (TMI® der Firma CYTEC) oder von Isocyanatgruppen mit den vorstehend beschriebenen hydroxylgruppenhaltigen Monomeren.

**[0098]** Es können in den Dual-Cure-Pulverlacken indes auch Gemische aus rein thermisch härtbaren und rein mit aktinischer Strahlung härtbaren Bindemitteln angewandt werden.

**[0099]** Die rein mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverlacke und Pulverslurries enthalten vorzugsweise rein mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel, die vorzugsweise nur die vorstehend beschriebenen, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Gruppen enthalten.

**[0100]** Die stoffliche Zusammensetzung der Bindemittel weist im Grunde keine Besonderheiten auf, sondern es kommen

– all die in den US-Patentschrift US 4,268,542 A1 oder US 5,379,947 A1 und den Patentanmeldungen DE 27 10 421 A1, DE 195 40 977 A1, DE 195 18 392 A1, DE 196 17 086 A1, DE 196 13 547 A1, DE 196 18 657 A1, DE 196 18 657 A1, DE 196 52 813 A1, DE 196 17 086 A1, DE 198 14 471 A1, DE 196 13 547 A1, DE 198 41 842 A1 oder DE 198 41 408 A1, den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 199 08 018.6 oder DE 199 08 013.5 oder der europäischen Patentschrift EP 0 652 264 A1 beschriebenen, für die Verwendung in thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverklarlack-Slurries vorgesehenen Bindemittel,  
– all die in den Patentanmeldungen DE 198 35 296 A1, DE 197 36 083 A1 oder DE 198 41 842 A1 beschriebenen, für die Verwendung in Dual-Cure-Klarlacken vorgesehenen Bindemittel oder

– all die in der deutschen Patentanmeldung DE 42 22 194 A1, der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990, oder der Firmenschrift von BASF Coatings AG "Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen", Januar 2000 beschriebenen, für die Verwendung in thermisch härtbaren Pulverlacken vorgesehenen Bindemittel

5

in Betracht.

**[0101]** Hierbei werden bei den thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverlacken und Pulverslurries vorwiegend (Meth)Acrylatcopolymerisate verwendet.

**[0102]** Beispiele geeigneter (Meth)Acrylatcopolymerisate sind die epoxidgruppenhaltigen (Meth)Acrylatcopolymerisate mit einem Epoxidäquivalentgewicht vorzugsweise bei 400 bis 2.500, bevorzugt 420 bis 2.200, besonders bevorzugt 430 bis 2.100, ganz besonders bevorzugt 440 bis 2.000 und insbesondere 440 bis 1.900, einem zahlenmittleren Molekulargewicht (gelpermeationschromatographisch unter Verwendung eines Polystyrolstandards bestimmt) von vorzugsweise 2.000 bis 20.000 und insbesondere 3.000 bis 10.000, und einer Glasübergangstemperatur ( $T_G$ ) von vorzugsweise 30 bis 80, bevorzugt 40 bis 70 und insbesondere 40 bis 60°C (gemessen mit Hilfe der differential scanning calorimetry (DSC), wie sie insbesondere für die Verwendung in thermisch härtbaren Pulverlack-Slurries in Betracht kommen (s. o.) und wie sie außerdem noch in den Patentschriften und Patentanmeldungen EP 0 299 420 A1, DE 22 14 650 B1, DE 27 49 576 B1, US 4,091,048 A1 oder US 3,781,379 A1 beschrieben werden.

**[0103]** Als zusätzliche Bindemittel für die Dual-Cure-Pulverlacke und -Pulverslurries oder als die alleinigen Bindemittel für die rein mit aktinischer Strahlung härtbaren Pulverlacke und Pulverslurries kommen die in den europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A1, EP 0 636 669 A1, EP 0 410 242 A1, EP 0 783 534 A1, EP 0 650 978 A1, EP 0 650 979 A1, EP 0 650 985 A1, EP 0 650 985 A1, EP 0 540 884 A1, EP 0 568 967 A1, EP 0 054 505 A1 oder EP 0 002 866 A1, den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 467 A1, DE 42 03 278 A1, DE 33 16 593 A1, DE 38 36 370 A1, DE 24 36 186 A1 oder DE 20 03 579 B1, den internationalen Patentanmeldungen WO 97/46549 oder WO 99/14254 oder den amerikanischen Patentschriften US 5,824,373 A1, US 4,675,234 A1, US 4,634,602 A1, 4,424,252 A1, US 4,208,313 A1, US 4,163,810 A1, US 4,129,488 A1, US 4,064,161 A1 oder US 3,974,303 A1 beschriebenen, zur Verwendung in UV-härtbaren Klarlacken und Pulverlacken vorgesehenen Bindemittel in Betracht.

**[0104]** Auch die Herstellung der Bindemittel weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der üblichen und bekannten Methoden der Polymerenchemie, wie sie beispielsweise in den vorstehend aufgeführten Patentschriften im Detail beschrieben werden.

**[0105]** Weitere Beispiele geeigneter Herstellungsverfahren für (Meth)Acrylatcopolymerisate werden in den europäischen Patentanmeldungen oder EP 0 767 185 A1, den deutschen Patenten DE 22 14 650 B1 oder DE 27 49 576 B1 und den amerikanischen Patentschriften US 4,091,048 A1, US 3,781,379 A1, US 5,480,493 A1, US 5,475,073 A1 oder US 5,534,598 A1 oder in dem Standardwerk Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24 bis 255, 1961, beschrieben. Als Reaktoren für die Copolymerisation kommen die üblichen und bekannten Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren, wie sie beispielsweise in der Patentschriften und den Patentanmeldungen DE 1 071 241 B1, EP 0 498 583 A1 oder DE 198 28 742 A1 oder in dem Artikel von K. Kataoka in Chemical Engineering Science, Band 50, Heft 9, 1995, Seiten 1409 bis 1416, beschrieben werden, in Betracht.

**[0106]** Die Herstellung von Polyestern und Alkydharzen wird beispielsweise noch in dem Standardwerk Ullmanns Enzyklopädie der technische Chemie, 3. Auflage, Band 14, Urban & Schwarzenberg, München, Berlin, 1963, Seiten 80 bis 89 und Seiten 99 bis 105, sowie in den Büchern: "Résines Alkydes-Polyesters" von J. Bourry, Paris, Verlag Dunod, 1952, "Alkyd Resins" von C. R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1961, sowie "Alkyd Resin Technology" von T. C. Patton, Interscience Publishers, 1962, beschrieben.

**[0107]** Die Herstellung von Polyurethanen und/oder acylierten Polyurethanen wird beispielsweise noch in den Patentanmeldungen EP 0 708 788 A1, DE 44 01 544 A1 oder DE 195 34 361 A1 beschrieben.

**[0108]** Der Gehalt der Pulverlacke oder der dispersen Phase der Pulverslurries an Bindemitteln kann sehr breit variieren und richtet sich vor allem danach, ob sie physikalisch härtbar oder thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung selbstvernetzend härtbar sind. In diesen Fällen kann er vorzugsweise 20 bis 99,9, bevorzugt 25 bis 99,7, besonders bevorzugt 30 bis 99,5 ganz besonders bevorzugt 35 bis 99,3 und insbesondere 40 bis 99,1 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörpergehalt der pigmentierten Pulverslurry, betragen. In den anderen Fällen (thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung fremdvernetzend härtbar) liegt der Bindemittelgehalt vorzugsweise bei 10 bis 80, bevorzugt 15 bis 75, besonders bevorzugt 20 bis 70, ganz besonders bevorzugt 25 bis 65 und insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Pulverlack oder den Festkörper der Pulverslurry.

**[0109]** Die thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren, fremdvernetzenden Pulverlacke und Pulverslurries enthalten mindestens ein Vernetzungsmittel, das die zu den reaktiven funktionellen Gruppen der Bindemittel komplementären reaktiven funktionellen Gruppen enthält. Der Fachmann kann daher die für einen gegebenen Pulverlack oder eine gegebene Pulverslurry geeigneten Vernetzungsmittel leicht auswählen.

**[0110]** Beispiele geeigneter Vernetzungsmittel sind

- Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, "Aminoharze", dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch "Paints, Coatings and Solvents", second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A1 oder EP 0 245 700 A1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden,
- Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A1 oder 198 41 408 A1 beschrieben werden, insbesondere Dodecandisäure,

– Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A1, DE 22 14 650 B1, DE 27 49 576 B1, US 4,091,048 A1 oder US 3,781,379 A1 beschrieben werden,

– blockierte Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in den Patentschriften US 4,444,954 A1, DE 196 17 086 A1, DE 196 31 269 A1, EP 0 004 571 A1 oder EP 0 582 051 A1 beschrieben werden,

– beta-Hydroxyalkylamide wie N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)adipamid oder N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl)-adipamid und/oder

– Tris(alkoxycarbonylamino)-triazine, wie sie in den Patentschriften US 4,939,213 A 1, US 5,084,541 A1, US 5,288,865 A1 oder EP 0 604 922 A1 beschrieben werden.

**[0111]** Der Gehalt der Pulverlacke und Pulverslurries an den Vernetzungsmitteln kann ebenfalls sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls, insbesondere nach der Anzahl der vorhandenen reaktiven funktionellen Gruppen. Vorzugsweise liegt er bei 1,0 bis 40, bevorzugt 2,0 bis 35, besonders bevorzugt 3,0 bis 30, ganz besonders bevorzugt 4,0 bis 27 und insbesondere 5,0 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Pulverlack oder den Festkörper der Pulverslurry.

**[0112]** Außer den vorstehend beschriebenen angeteigten Effektpigmenten und Bindemitteln sowie gegebenenfalls den vorstehend beschriebenen Pigmenten, Füllstoffen, Farbstoffen und/oder Vernetzungsmitteln können die Pulverlacke und Pulverslurries noch mindestens einen Zusatzstoff enthalten. Dieser kann je nach seinen physikalisch chemischen Eigenschaften und/oder seiner Funktion im wesentlichen in den festen feinverteilten Bestandteilen der Pulverlacke und Pulverslurries oder im Falle der Pulverslurries im wesentlichen in der kontinuierlichen Phase vorliegen.

**[0113]** Beispiele geeigneter Zusatzstoffe sind

– thermisch härtbare Reaktivverdünner wie stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hypervernetzte Verbindungen oder Dendrimere wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 50 243 A1 beschrieben werden;

– mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünner, wie die in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort "Reaktivverdünner" beschrieben;

– Katalysatoren für die Vernetzung wie Dibutylzinndilaurat, Lithiumdecanoat oder Zinkoctoat, mit Aminen blockierte organische Sulfonsäuren, quarternäre Ammoniumverbindungen, Amine, Imidazol und Imidazolderivate wie 2-Styrylimidazol, 1-Benzyl-2-methylimidazol, 2-Methylimidazol und 2-Butylimidazol, wie sie in dem belgischen Patent Nr. 756,693 beschrieben werden, oder Phosphonium-Katalysatoren wie Ethyltriphenylphosphoniumiodid, Ethyltriphenylphosphoniumchlorid, Ethyltriphenylphosphoniumthiocyanat, Ethyltriphenylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, Tetrabutylphosphoniumiodid, Tetrabutylphosphoniumbromid und Tetrabutylphosphonium-Acetat-Essigsäurekomplex, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften US 3,477,990 A1 oder US 3,341,580 A1 beschrieben werden;

– thermolabile radikalische Initiatoren wie organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketonperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether;

– Photoinitiatoren, wie sie in Römpp Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Bd. 4, 1991, oder in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, beschrieben werden;

– Antioxidantien wie Hydrazine und Phosphorverbindungen

– UV-Absorber wie Triazine und Benzotriphenol;

– Lichtschutzmittel wie HALS-Verbindungen, Benzotriazole oder Oxalanilide;

– Verlaufmittel;

– Radikalfänger und Polymerisationsinhibitoren wie organische Phosphite oder 2,6 Di-tert-Butylphenol-Derivate;

– Slipadditive;

– Entschäumer;

– Emulgatoren, insbesondere nicht ionische Emulgatoren wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole, anionische Emulgatoren wie Alkalisalze oder Ammoniumsalze von Alkancarbonsäuren, Alkansulfonsäuren und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen;

– Netzmittel wie Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymere oder Polyurethane, wie sie beispielsweise im Detail in der Patentanmeldung DE 198 35 296 A1 beschrieben werden, insbesondere in Verbindung mit den nachstehend beschriebenen assoziativen Verdickern auf Polyurethanbasis;

– Haftvermittler wie Tricyclodecandimethanol;

– filmbildende Hilfsmittel wie Cellulose-Derivate;

– Flammenschutzmittel;

– Entlüftungsmittel wie Diazadicycloundecan oder Benzoin;

– Wasserrückhaltemittel;

– Rieselhilfen

– rheologiesteuernde Additive (Verdicker), wie die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP 0 276 501 A1, EP 0 249 201 A1 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP 0 008 127 A1 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosile; oder synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder Polyacrylate; oder assoziative Verdickungsmittel auf Poly-

rethanbasis, wie sie in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Verdickungsmittel", Seiten 599 bis 600, und in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 51 bis 59 und 65, beschrieben werden; insbesondere Kombinationen von ionischen und nicht ionischen Verdickern, wie sie in der Patentanmeldung DE 198 41 842 A1 zu Einstellung eines strukturviskosen Verhaltens beschrieben werden, oder die Kombination von assoziativen Verdickern auf Polyurethanbasis und Netzmitteln auf Polyurethanbasis, wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 35 296 A1 im Detail beschrieben wird;

**[0114]** Weitere Beispiele geeigneter Zusatzstoffe werden in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, beschrieben. Sie werden in den üblichen und bekannten Mengen angewandt.

**[0115]** Die Herstellung der Pulverlacke im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt, wie in der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990, oder der Firmenschrift von BASF Coatings AG "Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen", Januar 2000, beschrieben, durch Homogenisieren und Dispergieren, beispielsweise mittels eines Extruders oder Schneckenkneters, und Vermahlen der vorstehend beschriebenen Bestandteile. Nach Herstellung der Pulverlacke werden diese durch weiteres Vermahlen und ggf. durch Sichten und Sieben für die Einarbeitung der erfindungsgemäß zu verwendenden angeteigten Effektpigmente, die Applikation oder für die Dispergierung zum Zwecke der Herstellung der Pulverslurries vorbereitet.

**[0116]** Auch die Herstellung der Pulverslurries im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach üblichen und bekannten Verfahren.

**[0117]** In einer ersten bevorzugten Variante erfolgt die Herstellung der Pulverslurries aus den vorstehend beschriebenen Bestandteilen im wesentlichen, wie in den Patentanmeldungen DE 195 40 977 A1, DE 195 18 392 A1, DE 196 17 086 A1, DE-A-196 13 547, DE 196 18 657 A1, DE 196 52 813 A1, DE 196 17 086 A1, DE-A-198 14 471 A1, DE 198 41 842 A1 oder DE 198 41 408 A1 im Detail beschrieben, nur daß im Rahmen der vorliegenden Erfindung noch die angeteigten Effektpigmente mitverarbeitet werden können. Hierbei wird der Pulverlack durch Naßvermahlung oder durch Einrühren von trocken vermahlenem Pulverlack in Wasser oder ein wäßriges Medium in die Pulverslurry überführt. Besonders bevorzugt wird die Naßvermahlung.

**[0118]** In einer weiteren bevorzugten Variante der Herstellung der Pulverslurries werden die vorstehend beschriebenen Bestandteile in einem organischen Lösemittel emulgiert, wodurch eine Emulsion vom Typ Öl-in-Wasser resultiert, hier-nach wird das organische Lösemittel entfernt, wodurch sich die emulgierten Tröpfchen verfestigen und die Pulverslurry resultiert. Ggf. kann sie noch naßvermahlen werden, um die Filtrierbarkeit zu verbessern.

**[0119]** In einer dritten bevorzugten Variante der Herstellung der Pulverslurries wird eine flüssige Schmelze der vorstehend beschriebenen Bestandteile zusammen mit den nicht aufgeschmolzenen Effektpigmenten in eine Emulgiervorrichtung vorzugsweise unter Zusatz von Wasser und Stabilisatoren gegeben, die erhaltene Emulsion abgekühlt und filtriert, wodurch die Pulverslurry resultiert. Um eine hohe Mischgüte zu erzielen, ist es wesentlich, die Mischung lösemittelfrei in der Schmelze durchzuführen. Demgemäß werden die polymeren Bestandteile als viskose Harzschmelzen in die Dispergieraggregate eingespeist.

**[0120]** Die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten Pulverlacke und Pulverslurries dienen der Herstellung von Basislackierungen in effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf einem Substrat.

**[0121]** Die effektgebende Mehrschichtlackierung wird vor allem in der Automobillackierung, der Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, der Lackierung von Möbeln, Türen und Fenstern und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating verwendet, wobei alle auf diesen technischen Gebieten üblichen und bekannten Substrate aus Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Textil, Leder, Natur- und Kunststein, Beton, Zement oder Verbunden dieser Materialien in Betracht kommen, wobei die elektrisch leitfähigen Substrate bevorzugt sind.

**[0122]** Vorzugsweise ist die effektgebende Mehrschichtlackierung herstellbar, indem man auf ein Substrat

(1) einen Füller auf eine kathodisch abgeschiedene und thermisch gehärtete Elektrotacklackierung oder naß-in-naß auf eine kathodisch abgeschiedene, nicht oder nur partiell gehärtete Elektrotacklackerschicht appliziert, wonach man

(2) die resultierende Füllerschicht für sich alleine thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung oder zusammen mit der Elektrotacklackerschicht thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtet, wodurch die Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung resultiert,

(3) den in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten Pulverlack oder die in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellte Pulverslurry auf die Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung appliziert, wodurch eine Pulverlackerschicht oder Pulverslurryschicht resultiert,

(4) die Pulverlackerschicht oder Pulverslurryschicht, ohne sie vollständig zu vernetzen, ablüftet oder trocknet, oder – alternativ – sie physikalisch oder thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtet, wodurch die Basislackierung resultiert,

(5) mindestens einen Klarlack auf die Pulverlackerschicht oder Pulverslurryschicht oder – alternativ – auf die Basislackierung appliziert, wonach man

(6) die Pulverlackerschicht oder Pulverslurryschicht und die Klarlackerschicht(en) gemeinsam thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtet, oder – alternativ – die Klarlackerschicht für sich alleine thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtet wodurch die Basislackierung und die Klarlackierung resultieren.

**[0123]** Beispiele geeigneter kathodischer Elektrotacklacke sowie ggf. von Naß-in-naß-Verfahren werden in der japanischen Patentanmeldung 1975-142501 japanische Offenlegungsschrift JP 52-065534 A2, Chemical Abstracts Referat Nr. 87: 137427) oder den Patentschriften US 4,375,498 A1, US 4,537,926 A1, US 4,761,212 A1, EP 0 529 335 A1, DE 41 25 459 A1, EP 0 595 186 A1, EP 0 074 634 A1, EP 0 505 445 A1, DE 42 35 778 A1, EP 0 646 420 A1,

EP 0 639 660 A1, EP 0 817 648 A1, DE 195 12 017 C1, EP 0 192 113 A2, DE 41 26 476 A1 oder WO 98/07794 beschrieben.

**[0124]** Beispiele geeigneter Füller, insbesondere wäßriger Füller, die auch als Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten bezeichnet werden, werden in den Patentschriften US 4,537,926 A1, EP 0 529 335 A1, EP 0 595 186 A1, EP 0 639 660 A1, DE 44 38 504 A1, DE 43 37 961 A1, WO 89/10387, US 4,450,200 A1, US 4,614,683 A1 oder WO 490/26827 beschrieben.

**[0125]** Als Klarlacke kommen alle üblichen und bekannten Klarlacke in Betracht.

**[0126]** Beispiele geeigneter Klarlacke sind:

- thermisch härtbare Einkomponenten(1K)-, Zweikomponenten(2K)- oder Mehrkomponenten(3K, 4K)-Klarlacke, wie sie deutschen Patentanmeldung DE 42 04 518 A1, den europäischen Patentanmeldungen EP 0 594 068 A1, EP 0 594 071 A1, EP 0 594 142 A1, EP 0 604 992 A1 oder EP 0 596 460 A1 den internationalen Patentanmeldungen WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, WO 94/22969 oder WO 92/22615 oder den amerikanischen Patentschriften US 5,474,811 A1, US 5,356,669 A1 oder US 5,605,965 A1 beschrieben werden;
- Thermisch härtbare Pulverklarlacke, wie sie beispielsweise aus der deutschen Patentanmeldung DE 42 22 194 A1 oder der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990 bekannt sind;
- Thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Pulverslurry-Klarlacke, wie sie beispielsweise in den US-Patentschrift US 4,268,542 A1 oder US 5,379,947 A 1 und den Patentanmeldungen DE 27 10 421 A1, DE 195 40 977 A1, DE 19 51 8 392 A1, DE 196 17 086 A1, DE 196 13547 A1, DE 196 13 547 A1, DE 196 18 657 A1, DE 19 65 2 813 A1, DE 196 17 086 A1, DE 198 14 471 A1, DE 198 41 842 A1 oder DE 198 41 408 A1 oder den nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldungen DE 199 08 018.6 oder DE 199 08 013.5 beschrieben werden; oder
- UV-härtbare Klarlacke und Pulverklarlacke, wie sie beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP 0 928 800 A1, EP 0 636 669 A1, EP 0 410 242 A1, EP 0 783 534 A1, EP 0 650 978 A1, EP 0 650 979 A1, EP 0 650 985 A 1, EP 0 540 884 A1, EP 0 568 967 A1, EP 0 054 505 A1 oder EP 0 002 866 A1, den deutschen Patentanmeldungen DE 197 09 467 A1, DE 42 03 278 A1, 33 16 593 A1, DE 38 36 370 A1, DE 24 36 186 A1 oder DE 20 03 579 B1, den internationalen Patentanmeldungen WO 97/46549 oder WO 99/14254 oder den amerikanischen Patentschriften US 5,824,373 A1, US 4,675,234 A1, US 4,634,602 A1, US 4,424,252 A1, US 4,208,313 A1, US 4,163,810 A1, US 4,129,488 A1, US 4,064,161 A1 oder US 3,974,303 A1 hervorgehen. Des weiteren sind Pulverlacke bekannt, die thermisch und mit aktinischer Strahlung vernetzt werden können (vgl. die europäische Patentanmeldung EP 0 844 286 A1).

**[0127]** Die resultierenden Klarlackierungen können noch mit einer kratzfesten Beschichtung aus einem organisch modifizierten Keramikmaterial, wie es beispielsweise unter der Marke ORMOCER® im Handel ist, beschichtet werden.

**[0128]** Im allgemeinen werden die Beschichtungsstoffe auf die in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer Aushärtung Beschichtungen mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle der Elektrotauchlackierung liegen sie bei 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 35, besonders bevorzugt 12 bis 30 und insbesondere 15 bis 25 µm, in Falle der Füllerlackierung, Steinschlagschutzgrundierung oder Funktionsschicht liegen sie bei 10 bis 60, vorzugsweise 12 bis 55, besonders bevorzugt 15 bis 50 und insbesondere 18 bis 45 µm, im Falle der Basislackierung liegen sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40, besonders bevorzugt 5 bis 30 und insbesondere 10 bis 25 µm, und im Falle einer Klarlackierung liegen sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 75 und insbesondere 25 bis 70 µm. Indes kann in der Mehrschichtlackierung die Funktionsschicht nur eine Schichtdicke von 20 bis 50% der Gesamtschichtdicke von Funktionsschicht und Basislackierung haben.

**[0129]** Darüber hinaus dienen die Pulverslurries auch noch der Herstellung von Kombinationseffektschichten.

**[0130]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierunter Lackierungen zu verstehen, die in einer effektgebenden Mehrschichtlackierung mindestens zwei Funktionen erfüllt. Funktionen dieser Art sind insbesondere der Schutz vor Korrosion, die Haftvermittlung, die Absorption mechanischer Energie und die Effektgebung. Erfindungsgemäß dient die Kombinationseffektschicht vor allem der Absorption mechanischer Energie sowie der Effektgebung zugleich; sie erfüllt also die Funktionen einer Füllerlackierung oder Steinschlagschutzgrundierung und einer Basislackierung. Vorzugsweise hat die Kombinationseffektschicht darüber hinaus noch Korrosionsschutzwirkung und/oder haftvermittelnde Wirkung.

**[0131]** Die Dicke der Kombinationseffektschicht ist innerhalb einer gegebenen effektgebenden Mehrschichtlackierung vorzugsweise konstant. In manchen Fällen kann es sich indes empfehlen, die Dicke in den Bereichen des Substrats, die einer mechanischen Einwirkung weniger stark ausgesetzt und/oder weniger oder gar nicht sichtbar sind, dünner zu gestalten, um Material einzusparen.

**[0132]** Selbstverständlich kann die Dicke der Kombinationseffektschicht von effektgebender Mehrschichtlackierung zu effektgebender Mehrschichtlackierung sehr breit variieren. Hierbei richtet sich die für den jeweiligen Einzelfall optimale Dicke insbesondere nach dem Deckvermögen der eingesetzten Pigmente (vgl. Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 124, "Deckvermögen"), der Fähigkeit, mechanische Energie zu absorbieren bzw. zu dissipieren, der Fähigkeit, die Unebenheiten der Substratoberfläche auszugleichen, und/oder den jeweils angewandten sonstigen Bestandteilen der Pulverslurry. Der Fachmann kann daher die optimale Dicke anhand seines allgemeinen Fachwissens ggf. unter Zuhilfenahme einfacher orientierender Vorversuche ermitteln. Vorzugsweise liegt die Dicke der Kombinationseffektschicht bei 10 bis 100, bevorzugt 15 bis 90, besonders bevorzugt 20 bis 80, ganz besonders bevorzugt 25 bis 70 und insbesondere 30 bis 60 µm, jeweils bezogen auf die Schicht.

**[0133]** Zur Herstellung der Kombinationseffektschicht werden die vorstehend beschriebenen Pulverslurries auf die vorstehend beschriebenen grundierten und ungrundierten Substrate appliziert.

**[0134]** Zwar kommen die Pulverslurries auch für die Anwendung außerhalb der Automobillackierung in Betracht, indes liegt ihr hauptsächlichlicher technischer Verwendungszweck auf dem besagten Gebiet, weil hier ihre besonderen Vorteile



ganz besonders offen zu Tage treten. Bei den Substraten handelt es sich somit um Kraftfahrzeugkarosserien, insbesondere PKW-Karosserien, sowie Teilen hiervon, wie beispielsweise Türen, Motorhauben, Kotflügel, Kofferraumdeckel Spoiler, Schweller oder Windabweiser.

**[0135]** Diese bestehen insbesondere aus Stahl oder Aluminium. Die Metalloberflächen können hierbei Grundierungen aufweisen. Im Falle von Aluminium kann es sich beispielsweise um eine durch anodische Oxidation erzeugte Oxidschicht handeln (Eloxal®-Verfahren). Im Falle von Stahl handelt es sich üblicherweise um eine kathodisch abgeschiedene und thermisch gehärtete Elektrottauchlackierung. Es kann aber auch eine kathodisch abgeschiedene Elektrottauchlackierung verwendet werden, die nicht thermisch gehärtet, sondern lediglich getrocknet oder partiell gehärtet ist.

**[0136]** Die Elektrottauchlackierung oder die Elektrottauchlackschicht wird dann mit der Pulverslurry überschichtet, die entweder für sich alleine oder gemeinsam mit der Elektrottauchlackschicht gehärtet wird (Naß-in-naß-Verfahren).

**[0137]** Die resultierende Kombinationseffektschicht kann mit mindestens einer zusätzlichen Lackierung beschichtet werden. Vorzugsweise handelt es sich dabei um mindestens eine der vorstehend beschriebenen Klarlackierungen. Hierdurch resultieren besonders vorteilhafte effektabgebende Mehrschichtlackierungen mit einem hervorragenden optischen Gesamteindruck und einer besonders hohen Kratzfestigkeit.

**[0138]** Bei der Beschichtung der Kombinationseffektschicht mit einem Klarlack kann die ausgehärtete Kombinationseffektschicht mit mindestens einer Klarlackschicht überschichtet werden, wonach diese für sich alleine gehärtet wird.

**[0139]** In einer zweiten Variante, die erfindungsgemäß bevorzugt ist, kann die nicht oder nur partiell ausgehärtete Pulverslurryschicht direkt mit mindestens einer Klarlackschicht überschichtet werden, wonach die Klarlackschicht(en) gemeinsam mit der Pulverslurryschicht sowie ggf. der Elektrottauchlackschicht ausgehärtet wird (Naß-in-naß-Verfahren).

**[0140]** Die Pulverslurries lassen sich mit den aus der Flüssiglacktechnologie bekannten Methoden aufbringen. Insbesondere können sie mittels Spritzverfahren aufgebracht werden. Vorzugsweise werden sie durch elektrostatische Lackierung der Karosserieaußenteile, gefolgt von pneumatischem Spritzen (Druckluftspritzen) der Karosserieinnenteile appliziert.

**[0141]** Dabei kann die elektrostatische Lackierung mittels eines elektrostatischen Sprühspalts, einer elektrostatischen Sprühglocke oder einer elektrostatischen Sprühscheibe erfolgen.

**[0142]** Des Weiteren kann die elektrostatische Lackierung durch Elektrostatik-unterstützte mechanische Zerstäubung erfolgen. Vorzugsweise wird diese mit Hilfe von elektrostatischen Hochrotationsscheiben oder Hochrotationsglocken durchgeführt.

**[0143]** Auch das pneumatische Spritzen oder Druckluftlackieren weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern kann per Hand oder mit Hilfe von üblichen und bekannten Lackierautomaten oder -robotern durchgeführt werden.

**[0144]** Ergänzend wird hierzu auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seite 186: "Elektrostatische Lackierung", Seite 187: "Elektrostatische Sprühpistolen", "Elektrostatisches Sprühen", sowie Seite 165: "Druckluftspritzen", verwiesen.

**[0145]** Bevorzugt wird die Applikation bei Beleuchtung mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von über 550 µm oder unter Lichtausschluß durchgeführt, wenn die pigmentierten Pulverslurries (auch) mit aktinischer Strahlung härtbar sind. Hierdurch werden eine stoffliche Änderung oder Schädigung des erfindungsgemäß zu verwendenden Beschichtungsstoffs und des Overspray vermieden.

**[0146]** Selbstverständlich können diese Applikationsverfahren auch bei der Applikation zusätzlicher Lackschichten, vorzugsweise Klarlackschichten, angewandt werden, sofern es sich nicht um Pulverlacke, insbesondere um Pulverklarlacke und/oder die en Pulverlacke, handelt, die vorzugsweise nach den in der Produkt-Information der Firma BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990 oder der Firmenschrift von BASF Coatings AG "Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen", Januar 2000, beschriebenen Verfahren verarbeitet werden.

**[0147]** Die Härtung der applizierten Elektrottauchlackschichten, Füllerschichten, Basislackschichten, Kombinationseffektschichten und Klarlackschichten weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen.

**[0148]** Bei der physikalischen Härtung müssen an und für sich keine besonderen Maßnahmen ergriffen werden; indes kann die physikalische Härtung durch durch Luftsauerstoff, Hitze oder durch Bestrahlen mit aktinischer Strahlung unterstützt werden.

**[0149]** Die thermische Härtung kann nach einer gewissen Ruhezeit oder Abluftzeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der Schichten und zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie gegebenenfalls noch vorhandenem Lösemittel und/oder Wasser. Die Abluftung kann durch eine erhöhte Temperatur, die zu einer Härtung noch nicht ausreicht, und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchtigkeit beschleunigt werden.

**[0150]** Die thermische Härtung erfolgt beispielsweise durch Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR- und/oder NIR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei Temperaturen von 100 bis 180°C.

**[0151]** Vorzugsweise wird bei der Härtung mit aktinischer Strahlung eine Dosis von 1.000 bis 3.000, bevorzugt 1.100 bis 2.900, besonders bevorzugt 1.200 bis 2.800, ganz besonders bevorzugt 1.300 bis 2.700 und insbesondere 1.400 bis 2.600 mJ/cm<sup>2</sup> angewandt. Gegebenenfalls kann diese Härtung mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der Pulverslurry-Schicht gewährleistet werden. Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden.

**[0152]** Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Blitzlampen der Firma VISIT, Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlquellen. Deren Anordnung ist, im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken, wie sie für Automobil-

karosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschneidungen mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, (partiell) ausgehärtet werden.

5 **[0153]** Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U. V. and E. B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, STTA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984, beschrieben.

**[0154]** Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird.

10 **[0155]** Bei Dual Cure können thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung gleichzeitig oder nacheinander angewandt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden nacheinander verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden.

15 **[0156]** Vorzugsweise werden die Pulverslurrschichten und die Pulverlackschichten im geschmolzenem Zustand mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Verfahren gehärtet.

**[0157]** Insgesamt bieten die Verfahren zur Herstellung der effektgebenden Mehrschichtlackierungen die ökologisch und wirtschaftlich ganz besonders vorteilhafte und bedeutsame Möglichkeit nicht nur Lackierungen auf rein wäßriger Basis ohne Emission flüchtiger organischer Stoffe zu verwirklichen, sondern dies auch mit einer reduzierten Anzahl von Schichten. Wenn die entsprechenden lösemittelfreien Klarlacke angewandt werden, gilt dies auch für die effektgebenden Mehrschichtlackierungen, die mindestens eine Klarlackierung enthalten.

20 **[0158]** Die effektgebenden Mehrschichtlackierungen zeichnen sich durch eine sehr gute Haftung auf dem Substrat, eine sehr gute Zwischenschichthaftung, eine hervorragende Korrosionsschutzwirkung, eine sehr gute Schutzwirkung gegen Steinschlag und andere mechanische Schädigungen, einen sehr guten Verlauf und einen sehr guten optischen Gesamteindruck, insbesondere was Farbtiefe, Metalleffekt, dichroitischer Effekt und D. O. I. (Distinctiveness of the reflected image) betrifft, aus.

25 **[0159]** Die entsprechend beschichteten Karosserien vermitteln daher einen besonders hohen ästhetischen Gesamteindruck und haben eine besonders lange Gebrauchsdauer.

30 Beispiele

#### Beispiel 1

35 Die Herstellung einer effektgebenden Mehrschichtlackierung mit Hilfe einer in erfindungsgemäßer Verfahrensweise hergestellten Pulverslurry

**[0160]** Für das Beispiel 1 wurde, wie in der deutschen Patentanmeldung DE 196 13 547 A1 beschrieben, zunächst ein Pulverlack aus 77,4 Gewichtsteilen eines Methacrylatcopolymerisats aus Methylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, n-Butylacrylat und Styrol, 19,4 Gewichtsteilen Dodecandisäure, 2 Gewichtsteilen eines handelsüblichen UV-Absorbers (Ciba® CGL 1545), 1 Gewichtsteil des handelsüblichen Lichtschutzmittels Tinuvin® 123 und 0,25 Gewichtsteilen des handelsüblichen Oxidationsschutzmittels Irgafos® PEPQ hergestellt.

40 **[0161]** Dieser Pulverlack wurde nach der in der deutschen Patentanmeldung DE 196 18 657 A1, Spalte 6, angegebenen Versuchsvorschrift in Wasser dispergiert, so daß eine pigmentierte Pulverslurry resultierte.

**[0162]** Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Art und Menge der hierbei verwendeten Bestandteile.

45

50

55

60

65



Tabelle 1

## Die Herstellung der en Pulverslurry

Bestandteil	Gewichtsteile Beispiel 1	
Vordispersgat: VE-Wasser <sup>a)</sup>	42	10
Disperse Aid W22 <sup>b)</sup>	1,03	
Triton X100 <sup>c)</sup>	0,02	
Dimethylethanolamin	0,08	
RM 8 <sup>d)</sup>	0,9	
Pulverlack	28	15
Komplettierung: VE-Wasser <sup>a)</sup>	17,49	
RM 8 <sup>d)</sup>	0,7	
Byk 333 <sup>e)</sup>	0,05	
Triton X100 <sup>c)</sup>	0,18	
Effektpigment <sup>f)</sup>	5,0	20
a) vollentsalztes Wasser;		
b) Dispergiermittel auf Polyurethanbasis der Firma Daniel Products;		
c) Entschäumer der Firma Union Carbide;		
d) Verdicker auf Polyurethanbasis der Firma Rohm & Haas;		
e) Verlaufmittel der Firma Byk Chemie;		25
f) Aluminiumeffektpigment der Firma Eckhart, angeteigt nach dem Dry-Blend-Verfahren mit dem Polypropylen- glykol Pluriol® 600 der Firma BASF Aktiengesellschaft im Gewichtsverhältnis Aluminiumeffektpigment : Pluriol = 90 : 10.		

**[0163]** Stahltafeln (Karosseriebleche), die mit einer üblichen und bekannten kathodisch abgeschiedenen und einge- 30  
brannten Elektrotacklackierung beschichtet waren, wurden mit der Pulverslurry mit Hilfe einer üblichen und bekannten  
Spritzpistole manuell beschichtet (Druck: 5 bar; 2 Spritzgänge, horizontal und vertikal). Die Naßschichtdicke wurde da-  
bei so gewählt, daß nach dem Einbrennen eine Schichtdicke von 40 µm resultierte. Die Pulverslurryschicht wurden wäh-  
rend 10 min bei 50°C abgelüftet und mit einem handelsüblichen konventionellen Zweikomponentenklarlack der Firma  
BASF Coatings AG überschichtet. Die resultierende Klarlackschicht wurde während 10 min abgelüftet, wonach die Pul- 35  
verslurryschicht und die Klarlackschicht während 30 min bei 150°C eingebrannt wurden. Die Dicke der Klarlackierung  
lag bei 50 µm.

**[0164]** Die resultierende Lackierung wies ein hervorragendes Deckvermögen auf. Ihr Metalliceffekt und Flip-Flop 40  
entsprachen in vollem Umfang denjenigen einer entsprechend pigmentierten Basislackierung. Die Haftung auf der Grun-  
dierung und die Zwischenschichthaftung sowie die Steinschlagschutzwirkung waren auch nach der Bewitterung im  
Schwitzwasserkonstantklima (SKK) sehr gut. Störungen im Verlauf, Kocher, Rißbildung (mudcracking) oder Oberflä-  
chenstrukturen wie Orangenschalenhaut waren nicht zu beobachten.

## Beispiel 2

Die Herstellung einer effektgebenden Mehrschichtlackierung mit Hilfe eines in erfindungsgemäßer Verfahrensweise her- 45  
gestellten Pulverlacks

**[0165]** Für das Beispiel 2 wurden der Pulverlack gemäß Beispiel 1 hergestellt, nur daß nachträglich 5,5 Gewichtsteile 50  
des beschichteten Aluminiumeffektpigments gemäß der Tabelle 1 zugesetzt wurden.

**[0166]** Hierzu wurden die im Beispiel 1 aufgeführten Bestandteile des Pulverlacks und das beschichtete Aliminiumef- 55  
fektpigment eingewogen. Die Ansatzgröße lag bei 5,0 kg. Die Bestandteile wurden in einem Henschel-Fluidmischer  
während zwei Minuten bei 2.800 U/min homogenisiert. Die resultierende Mischung wurde nach der Vormischung mit-  
tels eines Trichters einem Extruder zugeführt (BUSS PR 46). Der Extruder wurde jeweils mit 110°C Manteltemperatur  
angefahren, und die Drehzahl wurde so gewählt, daß die Manteltemperatur sich bei 60°C hielt. Das austretende Extrudat 60  
wurde mit einer Kühlwalze auf 20°C abgekühlt und mit einem Brecher zu Chips zerkleinert. Die Chips wurden vorge-  
schnitten und in einer Stiftmühle vermahlen. Das resultierende Pulver wurde mit einem Taumelsieb über 125 µm abge-  
siebt, wonach das angeteigte Effektpigment in einem Pulvermischer eingearbeitet wurde.

**[0167]** Die Applikation des Pulverlacks des Beispiels 2 erfolgte mit Hilfe einer Laborhandpistole mit Corona-Aufla- 65  
dung vom Typ Wagner ESB in einer Schichtstärke von 40 bis 50 µm auf Stahltafeln, die mit einer üblichen und bekann-  
ten kathodisch abgeschiedenen und eingebrannten Elektrotacklackierung und einer üblichen und bekannten Stein-  
schlagschutzgrundierung beschichtet waren. Die resultierenden Pulverlacksschichten wurden während 10–25 Minuten  
bei 160–180°C eingebrannt.

**[0168]** Die so erhaltene Basislackierung wurde mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-Klarlack überschichtet, 65  
wonach die resultierende Klarlackschicht bei 60°C ausgehärtet wurde.

**[0169]** Die effektgebende Mehrschichtlackierung wies einen sehr guten Verlauf und optischen Gesamteindruck auf.  
Insgesamt wurden die gleichen Vorteile erhalten, wie bei der effektgebenden Mehrschichtlackierung des Beispiels 1.

1. Verfahren zur Herstellung effektgebender Pulverlacke und Pulverlackdispersionen (Pulverslurries), das den Verfahrensschritt der Zugabe mindestens eines Effektpigments zu einem Pulverlack, einer Pulverslurry und/oder mindestens einer Vorstufe des Pulverlacks oder der Pulverslurry umfaßt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Effektpigment oder die Effektpigmente mit mindestens einem Niotensid angeteigt verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Niotensid mindestens ein Polyalkylenglykol verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polyalkylenglykol mindestens ein Polypropylenglykol verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das zahlenmittlere Molekulargewicht des Polypropylenglykols bei 350 bis 1.000 Dalton liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Niotensid(e) in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Effektpigment und Niotensid, angewandt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Effektpigment ein Metalleffektpigment ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalleffektpigment ein Aluminiumeffektpigment ist.
8. Pulverlacke und Pulverslurries, herstellbar nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Verwendung der Pulverlacke und Pulverslurries gemäß Anspruch 8 für die Herstellung von effektgebenden Basislackierungen oder Kombinationseffektschichten in effektgebenden Mehrschichtlackierungen.
10. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Pulverlacke und Pulverslurries in der Automobillackierung, der Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, der Lackierung von Möbeln, Türen und Fenstern und der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating und Container Coating, verwendet.